


HEAT RAY REFLECTION GLASS

Patent Number: JP63100043
Publication date: 1988-05-02
Inventor(s): KUSANO EIJI; others: 01
Applicant(s):: NIPPON SHEET GLASS CO LTD
Requested Patent:  JP63100043
Application Number: JP19860244777 19861015
Priority Number(s):
IPC Classification: C03C17/36
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To prevent characteristics and appearance of heat rays reflection glass from being deteriorated with time in heat rays reflection glass provided with a thin metallic layer or a thin layer consisting of both this metallic layer and a layer high in refractive index on the surface by forming a specified primary layer between the thin layer and a glass base plate.

CONSTITUTION:In heat rays reflection glass for a building or an automobile, a thin film 17 of 5-200nm thickness which consists of any one of oxide or nitride of at least one of Si and Al as an essential component is formed as a primary film on the surface of a glass base plate 16 by a sputtering method, a vacuum deposition method or an immersion method. A metallic layer 19 of at least one kind of Au, Ag, Cu, Al and Pd or a laminated layer of this metallic layer and thin films 18, 20 of substance high in refractive index such as TiO₂, Ta₂O₅, SnO₂, ZnO and In₂O₃ is formed thereon. Heat reflection characteristics and appearance are not impaired by corrosion and deterioration of an Ag layer caused in case of especially using the Ag layer in the metallic layer.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ Int.Cl.⁴
C 03 C 17/36識別記号 庁内整理番号
8017-4G

⑬ 公開 昭和63年(1988)5月2日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 熱線反射ガラス

⑯ 特 願 昭61-244777

⑰ 出 願 昭61(1986)10月15日

⑱ 発 明 者 草 野 英 二 大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地 日本板硝子株式会社内
 ⑲ 発 明 者 円 城 寺 勝 久 大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地 日本板硝子株式会社内
 ⑳ 出 願 人 日本板硝子株式会社 大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地
 ㉑ 代 理 人 弁理士 大野 精市

明 細 書

1. 発明の名称

熱線反射ガラス

2. 特許請求の範囲

- (1) 金属層、あるいは金属層と高屈折率層の積層からなる薄膜をガラス基板上に形成した熱線反射ガラスにおいて、該薄膜とガラス基板との間にけい素およびアルミニウムの少なくとも一方の酸化物、あるいは窒化物のいずれかを主成分とする下地膜が形成されていることを特徴とする熱線反射ガラス。
- (2) 前記金属層が金、銀、銅、アルミニウム、パラジウムの少なくとも一種あるいは、その合金からなる特許請求の範囲第1項記載の熱線反射ガラス。
- (3) 前記高屈折率層が TiO_2 , Ta_2O_5 , SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , Bi_2O_3 の少なくとも一種あるいはその化合物からなる特許請求の範囲第1項記載の熱線反射ガラス。
- (4) 前記下地膜の厚みが、 $5\text{nm} \sim 200\text{nm}$ である特

許請求の範囲第1項ないし第3項の何れかに記載の熱線反射ガラス。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、建築用あるいは自動車用の熱線反射ガラスに関するものである。

(従来の技術)

室外からの熱を遮断するとともに、室内の熱が室外に逃げることを防止する熱線反射ガラスは、従来から知られている。特に冬期に、室内から室外へ熱エネルギーが放射されることを阻止し、省エネルギーをはかるガラスはLOW-E(低放出性)ガラスとして知られている。このようなガラスは、また、良い導電性を示し、かつ高可視光透過率を持つため透明導電膜として、自動車用フロントガラスの霧取り用、あるいは凍結防止用の加熱可能な窓ガラスとして用いられる。

一般にこのような熱線反射ガラスは、ソーダライムガラス基板上に、 TiO_2 , SnO_2 , ZnO , In_2O_3 などの高屈折率化合物質からなる高屈折率層と、

Au, Ag, Cu, Al などの金属あるいはこれらを主成分とする合金からなる金属層とを組み合わせた構造からなる熱線反射ガラスを形成することにより得られる。

しかしながら、これら熱線反射膜は安定性に欠け特に金属層に Ag を用いた場合には、この Ag 層の腐蝕、劣化により、その熱線反射膜としての特性を著しく損い、また外観上も斑点を形成するなどの欠点を有していた。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明者等は Ag 層の腐蝕、劣化の原因を詳細に調べた結果、Ag の硫化あるいは、塩化反応が原因であり、大気中の硫黄分および塩素分によりその反応が引き起こされることが判明した。

一方、基板として用いられているガラスもまた硫黄分および塩素分を含んでおり、Ag 層の長期安定性あるいは耐熱性などは、このガラスに含まれている硫黄分および塩素分が、ガラス側から Ag 層側へ拡散することによる Ag の硫化および塩化に大きく影響されることも解明された。

のである。

すなわち、本発明は、金属あるいは合金からなる金属層 A の単層構造、あるいは金属層 A と高屈折率化合物からなる高屈折率層 B、とを組み合わせた積層構造からなる熱線反射膜 C をガラス板に形成した熱線反射ガラスにおいて、前記熱線反射膜 C とガラス板との間にけい素およびアルミニウムの少なくとも一方の酸化物あるいは窒化物のいずれかを主成分とする下地膜 D が、形成されていることを特徴とする熱線反射ガラスである。

本発明において、下地膜は、けい素あるいはアルミニウムの少なくとも一方の酸化物あるいは窒化物のいずれかを主成分としておけば良く、特にけい素とアルミニウムの比率、あるいは酸化物と窒化物の比率などは特定されない。ただし、窒化物は、成膜法によっては、着色することがあるため、下地膜に吸収がない方がよい場合には、酸化物の割合を大きくすることが好ましい。

本発明において、下地膜は、スパッタリング法、真空蒸着法あるいは浸漬法のいずれにより形成さ

さらに、Ag の硫化および塩化反応により形成された Ag イオンは、容易にガラス側へと拡散し、コロイドを形成し、黄色を呈する欠点となり熱線反射機能を失うことも明らかとなった。特に、この Ag イオンの拡散による欠点は、熱線反射ガラスを加熱することにより促進され、この熱線反射ガラスを加熱可能な導電性ガラスとして、自動車用フロントガラスなどに用いた場合には、長期安定性を損う大きな原因となっていた。また、この熱線反射ガラスに曲げ加工を行うために加熱を行った場合にも、Ag イオンの拡散による着色が起り、膜形成後の曲げ加工を困難とする原因となっていた。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、これら欠点のない熱線反射ガラスに関して研究の結果、熱線反射膜 C とガラス基板との間に、けい素およびアルミニウムの少なくとも一方の酸化物、あるいは窒化物のいずれかを主成分とする下地膜を形成することにより、上記の欠点を取り除くことができることを見出したも

れても良い。

本発明において、熱線反射膜の金属膜に用いられる金属は、金、銀、銅、アルミニウム、パラジウムなど熱線反射能の高い金属であれば良いが、可視域で吸収がなく熱線反射能の大きい銀が最も好ましい。

本発明において、熱線反射膜の高屈折率に用いられる材料は、ZnS などの金属硫化物あるいは、 TiO_2 , Ta_2O_5 , SnO_2 , In_2O_3 , ITO ($\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$), ZnO , Bi_2O_5 などの金属酸化物が良いが、特に屈折率が高い材料を用いた場合に可視光域での反射率を低くすることができ、この点からは、 TiO_2 が最も好ましい。工業的に大量生産を考えた場合には、 SnO_2 , ZnO , ITO なども良く用いられる。

(作 用)

本発明において、下地膜の膜厚は、特に限定されるものではないが、50nm 以下では金属層等の腐蝕、劣化を防止するのに充分な障壁とはなり得ず、又 200nm 以上になっても効果はあまり変わらないので 50nm~200nm 程度であれば良く、特に

その作用と生産性を考え合わせた場合、20nm～100nm程度が好ましい。

本発明において、熱線反射膜の構成および膜厚は、特に限定されるものではないが、金属層を高屈折率層ではさみ込んだサンドイッチ構造が良く用いられる。この場合、金属層の膜厚は、10nm～50nm、高屈折率層の膜厚は、20nm～50nm程度が好ましい。

本発明による熱線反射ガラスは特に加熱による曲げ加工を行う場合や、自動車用のフロントガラスなどとして加熱可能な除霜用あるいは凍結防止用ガラスとして有効である。

すなわち、熱線反射特性、可視光透過率あるいは導電性を損うことなく、加熱による曲げ加工を行うことができ、また、加熱可能なガラスとして断続的に通電加熱を行う場合にもその熱線反射特性、可視光透過率あるいは導電性を損うことはない。

(実施例)

以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明す

下地膜および熱線反射膜を形成した。

下地膜を形成する方法を以下に述べる。まず、カソード(5)の上面に石英ガラスをターゲット(13)として取り付け、またホルダー(15)上にガラス板(16)を保持し、このホルダー(15)を搬送ベルト(12)上に置く。バリアブルバルブ(2)を開とし、真空槽(1)内を 10^{-3} Pa、まで減圧する。

この後、ガス供給管(10)のバルブ(9)を開き、アルゴンガスを100SCCMで真空槽(1)内に導入し、バリアブルバルブ(2)を調整して真空槽(1)を0.4Paに保ち、電極(5)のスイッチ(8)をオンとし電極(5)に2KWの高周波電界を印加し、約10分間プレスバタリングを行う。この後搬送ベルト(12)を走行させることで、ホルダー(15)に保持したガラス板(16)を100mm/分の速度で電極(5)上を移動させることで、約30nmの酸化けい素膜を得た。

このようにして得られた下地膜(17)の形成されたガラス板上に熱線反射膜を形成する方法を以下に述べる。

電極(5)の上面にAgをターゲット(13)として

る。

実施例1

第1図は本発明方法を実施するスパッタリング装置の概略図であり、スパッタリング装置はアースされた真空槽(1)の一部にバリアブルバルブ(2)を設けた排気口(3)を形成し、この排気口(3)を介して図示しない真空ポンプと接続し、真空槽(1)内を減圧するようにしている。また真空槽(1)の底部には電気絶縁体(4)、(4)を介して電極(5)、(6)を離間して一対設け、これら電極(5)、(6)と直流電源(7)、(7)および高周波電源(7B)とをスイッチ(8)、(8)を介して接続している。また各電極(5)、(6)の近傍には真空槽(1)の底部を貫通してバルブ(9)、(9)を備えたガス供給管(10)、(11)を臨ませ、ガス供給管(10)からは真空槽(1)内にアルゴンガス等の不活性ガスを、ガス供給管(11)からは真空槽(1)内に酸素ガスを供給するようにしている。

更に真空槽(1)内の各電極(5)、(6)上方には往復動可能な搬送ベルト(12)を配置している。

以上の如き構成のスパッタリング装置を用いて

取付け、電極(6)の上面に95wt% In_2O_3 -5wt% SnO_2 からなるターゲット(14)を取付ける。

而る後、バリアブルバルブ(2)を開とし真空槽(1)内を 10^{-3} Paまで減圧し、ガス供給管(10)、(11)よりアルゴンガスと酸素ガスを供給する。尚、混合比はアルゴンガスを95体積%、酸素ガスを5体積%として酸素分圧を低くし、且つガス導入後の真空槽(1)が0.4Paとなるようにする。そして、スイッチ(8)をオンとし、電極(6)に350Vの負電圧を印加し、10分間スパッタリングを行った後、搬送ベルト(12)を走行させることで、ホルダー(15)に保持したガラス板(16)を300mm/分の速度で電極(6)上を移動させることで、第2図に示すように、ガラス板(16)の表面に所定厚み(10nm～60nm)の金属酸化物層(18)、具体的には In_2O_3 - SnO_2 からなる第1層を形成する。

そして、スイッチ(8)をオフとし、バルブ(9)を閉じた後、バリアブルバルブ(2)を再び開とし、真空槽(1)内を 10^{-3} Pa、まで減圧する。

この後、ガス供給管(10)のバルブ(9)を開き、

アルゴンガスを100SCCMで真空槽(1)内に導入し、バリアブルバルブ(2)を調整して真空槽(1)を0.4Paに保ち、カソード(5)のスイッチ(8)をオンとし電極(5)に300Vの負電圧を印加し、約10分間直流スパッタリングを行う。この後搬送ベルト(12)を走行させることで、ホルダー(15)に保持したガラス板(16)を100mm/分の速度で電極(5)上を移動させることで、第2図に示すように、金属酸化物層(18)の表面に所定厚み(5nm~30nm)の貴金属層(19)、具体的にはAgからなる第2層を形成する。

この後、前記金属酸化物層(17)を形成したのと同じ条件、即ち、95wt% In_2O_3 - 5wt% SnO_2 焼結体をターゲットとし、酸素分圧を低くした雰囲気において直流スパッタリングを行うことで、第2図に示すように貴金属層(19)の表面に厚さ100Å~600Å程度の In_2O_3 - SnO_2 らなる金属酸化物層(20)を第3層として形成する。

実施例2

実施例1と同様の装置を用い、電極(5)の上面に造の熱線反射膜を形成する。

本実施例では、下地膜をけい素とアルミニウムの酸化物としたが、反応性ガスとして酸素と窒素の混合ガスを用いて、酸化物と窒化物の混合物からなる下地膜を形成しても良い。

実施例1および2では、下地膜をいずれもスパッタリング法で形成したが、浸漬法により、アルコキシランなどの溶液から下地膜を得ることもできる。

以下、浸漬法による下地膜の形成法を実施例3に述べる。

実施例3

ソーダライムガラス上に市販浸漬法用塗付液を用いて SiO_2 膜を形成した。なお引上げ速度は、100mm/minであり、 SiO_2 膜の焼成温度は600°Cであった。

このようにして得られた SiO_2 の下地膜を形成した後、実施例1に示したと同様の方法で In_2O_3 - SnO_2 (18) Ag(19) In_2O_3 - SnO_2 (20)からなる3層構造の熱線反射膜を形成した。

に60wt% Si-40wt% Alのターゲット(13)を取付け、またホルダー(15)にガラス板(16)を保持し、このホルダー(15)を搬送ベルト(12)上に設置する。

而る後、バリアブルバルブ(2)を開とし真空槽(1)内を 10^{-3} Paまで減圧し、ガス供給管(10)よりアルゴンガスと酸素ガスを供給する。

尚、混合比はアルゴンガスを70体積%、酸素ガスを30体積%としてガス導入後の真空槽(1)が0.4Paとなるようにする。そして、スイッチ(8)をオンとし電極(5)に450Vの負電圧を印加し、10分間スパッタリングを行った後、搬送ベルト(12)を走行させることで、ホルダー(15)に保持したガラス板(16)を300mm/分の速度でカソード(6)上を移動させることで、第2図に示すように、ガラス板(16)の表面に所定厚み(20nm)の SiO_2 - Al_2O_3 膜を下地膜(17)として形成する。

以上のようにして形成された下地膜(17)上に実施例1と同様の方法で In_2O_3 - SnO_2 (18) Ag(19) In_2O_3 - SnO_2 (20)からなる3層構造

比較例

下地膜を形成しないガラス基板上に実施例1に述べたと同様の方法で、 In_2O_3 - SnO_2 (18) Ag(19) In_2O_3 - SnO_2 (20)の3層構造からなる熱線反射膜を形成した。

第1表は、本発明方法による下地膜を有する熱線反射ガラス(実施例1, 2, 3)と下地膜を有しない従来例との耐熱試験結果を示す。

(発明の効果)

この第1表から明らかなように本発明によれば、従来品にくらべ可視光の透過率、熱線反射率、および面積抵抗において耐熱試験の前後にほとんど特性の劣化が見られない。特に、従来の下地膜を形成していない熱線反射ガラスでは、黄色の透過色となり可視光透過率の大幅な低下および外観上の欠点となっていた。本発明品では、このような欠点は見られない。したがって、本発明による熱線反射ガラスは加熱可能なガラスとして自動車のフロントガラスなどとして用い、断続的に通電加熱を行った場合においても、特性の劣化がなく、

試料	耐熱試験条件	特性の変化					
		可透光透過率		熱線反射率		面抵抗抗	
		前	後	前	後	前	後
実施例1	耐熱テスト 450°C 10min	80.2	82.3	29.8	32.4	4.7	3.5
実施例2	耐熱テスト 300°C 120hv	80.2	81.7	29.8	31.2	4.7	4.1
実施例3	耐熱テスト 450°C 10min	81.3	83.1	28.9	32.7	4.7	3.6
実施例4	耐熱テスト 300°C 120hv	81.3	82.9	28.9	31.6	4.7	4.4
実施例5	耐熱テスト 450°C 10min	79.1	81.2	32.6	31.9	4.9	3.7
実施例6	耐熱テスト 300°C 120hv	79.1	80.7	32.6	30.1	4.9	4.5
実施例7	耐熱テスト 450°C 10min	81.8	82.1	27.7	29.8	4.8	11.6
実施例8	耐熱テスト 300°C 120hv	81.8	75.2	27.7	18.2	4.8	8.3

さらには、曲げ加工の加えられた熱線反射ガラスを得ようとした場合にも、平らなガラス基板に下地膜および熱線反射膜を形成した後に、曲げ加工を行うことができる。

このように本発明による熱線反射ガラスが、耐熱性に優れるのは、熱線反射膜とガラス基板との間に下地膜を形成したため、ガラス基板からの塩素分および硫黄分の拡散による Ag の腐蝕が起こらず、さらに Ag の腐蝕により形成された Ag イオンが、ガラス側へ拡散することも起こらなかったためと考えられる。

図面の簡単な説明

第1図は本発明方法を実施するスパッタリング装置の概略断面図、第2図は本発明方法によって製造した熱線反射ガラスの拡大断面図である。

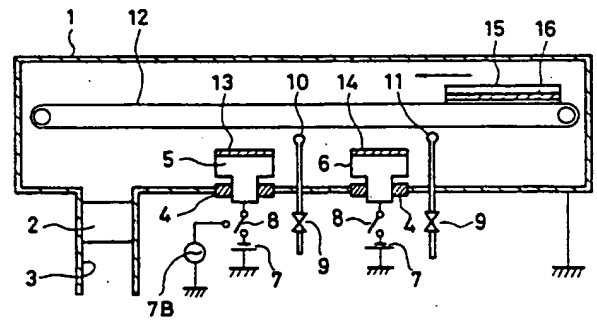
尚、図面中(1)は真空槽、(5)、(6)はマグネトロンカソード、(10)、(11)はガス供給管、(12)は搬送ベルト、(13)、(14)はターゲット、(15)はホルダー、(16)はガラス板、(17)は下地膜、(18)、(20)は、高屈折率層、(19)

は金属層である。

特許出願人 日本板硝子株式会社
代理人 弁理士 大野 精 市



第 1 図



第 2 図

